

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): Norihiko NAKAGAWA et al.

Application No.:

Group:

Filed: April 7, 1998

Examiner:

For: LAMINATING PROPYLENE/1-BUTENE RANDOM COPOLYMER COMPOSITION  
AND COMPOSITE FILM USING THE SAME

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents  
Box Patent Application  
Washington, D.C. 20231

April 7, 1998  
1155-0167P

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	88273/1997	04/07/97

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: 

MARC S. WEINER  
Reg. No. 32,181  
P. O. Box 747  
Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment  
(703) 205-8000  
/gg

Document I

10971 U.S. PTO

09/781453



02/13/01

*Practical Plastic Dictionary*  
**実用プラスチック事典**

**材料編**

*Material Revision*

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
this Office.

願 年 月 日  
Date of Application:

1 9 9 7 年 4 月 7 日

願 番 号  
Application Number:

平成 9 年特許願第 0 8 8 2 7 3 号

願 人  
Applicant(s):

三井化学株式会社

1 9 9 8 年 2 月 2 7 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

荒井 寿光

出証番号 出証特平 1 0 - 3 0 1 0 1 7 3

# 第1章 ポリエチレン

## 1. はじめに

### (1) ポリエチレンの分類

JIS K 6748によると、ポリエチレン (PE) とは、エチレンの単独重合体、エチレンと 5 mol% 以下の  $\alpha$ -オレフィン単量体との共重合体およびエチレンと官能基に炭素、酸素および水素原子だけを持つ 1 mol% 以下の非オレフィン単量体との共重合体と定義されている。また、ISO DIS 1872/1.2では、共重合成分の量を 50 mol% 以下まで認めている。すなわち、一口に PE といっても、その範囲は広いが、本章では、主としてエチレンの単独重合体、および、エチレンと数 mol% 以下の  $\alpha$ -オレフィン単量体との共重合体について説明する。なお、エチレンと官能基に炭素、酸素および水素原子だけを持つ非オレフィン単量体との共重合体については、EVA およびアイオノマーが別の章でとりあげられている。

ポリエチレンの分類の方法には二通りあり、一つは密度による分類である。共重合成分の量によって密度が異なるが、この密度の違いによって表 1-1 に示すように、低密度ポリエチレン (LDPE; Low Density PolyEthylene)、中密度ポリエチレン (MDPE; Middle Density PolyEthylene)、高密度ポリエチレン (HDPE; High Density PolyEthylene) に分類される。

今一つの方法は製造法による分類であり、重合反応時の圧力によって高圧法、中圧法、低圧法に分けられる。

ところが、図 1-1 に示すように、製造法によっ

て生成する PE の分子構造が異なり、これによって密度が変わるため、製造法・分子構造・密度をからめた分類がよく使われる。高圧法すなわち 1,000 気圧以上の高圧下ラジカル重合法で製造される PE は、エチル基などの短鎖分岐のほか長鎖分岐を含み、密度の低い LDPE となる。これは、高圧法低密度ポリエチレン (HPLD; High Pressure Low Density) と呼ばれている。一方、数十気圧以下の中・低圧下、遷移金属触媒を用いて配位アニオン重合で製造される PE は直鎖状であり、エチレンの単独重合体は密度が高い。高圧法では密度の高いもののできないので単に HDPE と呼ばれる。ところが、中・低圧法でも  $\alpha$ -オレフィンを共重合すれば短鎖分岐が導入され中・低密度のポリエチレンとなる。とくに、HPLD と密度範囲が重なる領域の LDPE は、

(a) 高圧法低密度ポリエチレン (HPLD)



(b) 直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)



(c) 高密度ポリエチレン (HDPE)

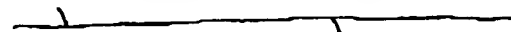


Fig. 1

図 1-1 ポリエチレンの構造

Table 1

表 1-1 密度によるポリエチレンの分類

名 称	密度範囲 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	
	JIS K 6748-1981	ASTM D 1248-84
低密度ポリエチレン (LDPE)	0.910~0.929	0.910~0.925
中密度ポリエチレン (MDPE)	0.930~0.941	0.926~0.940
高密度ポリエチレン (HDPE)	0.942~	0.941~

▶ 購買に関する問い合わせ先

☎(03) 3366-1414 産業調査会 マーケティングセンター

---

## 実用プラスチック事典 材料編

---

初版第1刷 1993年5月1日

初版第2刷 1993年9月20日

初版第3刷 1996年4月20日

定 価 29,900円

編 集 実用プラスチック事典 編集委員会

発行人 平 野 陽 三

発行所 株式会社 産 業 調 査 会  
事典出版センター

印刷所 株式会社 平河工業社

製本所 株式会社 関山製本社

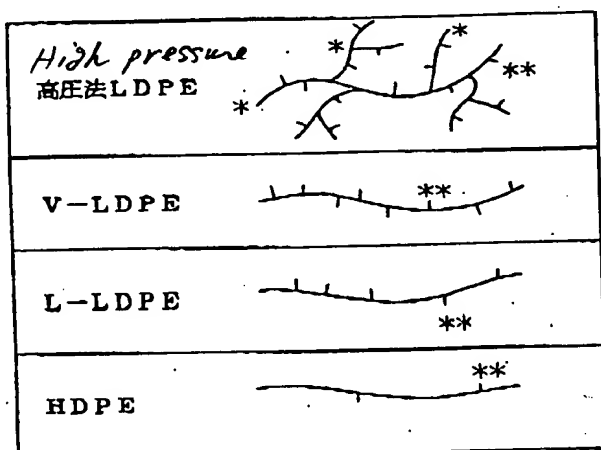
---

©1993 SANGYO CHOSAKAI 不許複製・無断転載 ISBN4-88282-517-1 C3568

# 最新ラミネート加工便覧

加工技術研究会

図1 各種ポリエチレンの構造（模式図）



\* 長鎖分岐 Long chain branch  
\*\* 短鎖分岐 Short chain branch

表3 LLDPEの物性比較

物 性	LDPEよりも	HDPEよりも
引 張 強 さ	強 い	弱 い
伸 び	大 きい	大 きい
衝 撃 強 さ	強 い	同 等
耐ストレスクラッキング性	強 い	同 等
耐 熱 性	高 い	低 い
剛 性	高 い	低 い
ソ リ (成形歪)	少 い	少 い
加 工 性	難 しい	容 易
ヘ イ ズ	同 等	良 好
光 沢	劣 る	良 好
透 明 性	同 等	良 好
溶 融 強 度	小 さい	小 さい
融 点 範 囲	広 い	広 い

プロセス、触媒能力などの違いによって明確な差があるので、一部商品名を用いることをお許し願いたい。

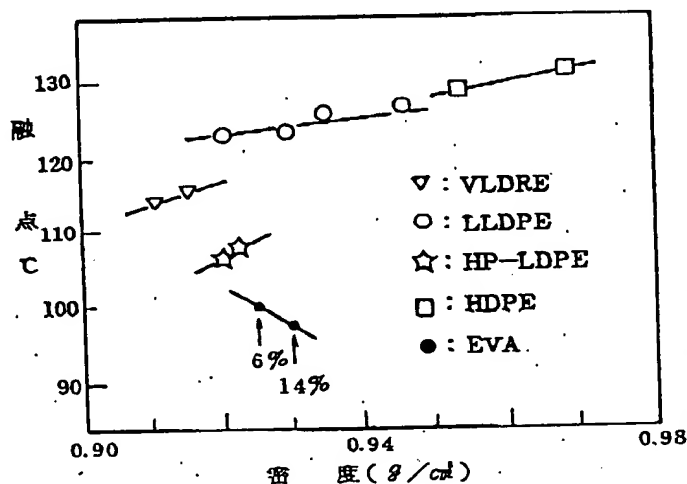
#### 4-3 融 点

LLDPEで、共重合させるコモノマー（ $\alpha$ -オレフィン）の量を増すと、短鎖分岐の数が増え結晶性が阻害されるため、密度が低下すると共に融点も低くなる。

図2<sup>7)</sup>にLLDPEの密度と融点の関係を示す。LLDPEの融点は、高圧法LDPEよりも10～20℃も高い値を示している。このことは、包装材料として使用する際、ヒートシール温度は高くなるが、ボイル殺菌など使用温度が高い用途に適用できることを示している。

VLDPEは、高圧法LDPEとLLDPEの中間に融点が記してあるが、高圧法LDPEよりも低いEVA（低VA含有量）と同等の低温シール性を示す。VLDPEの低温シール

図2 LLDPEの融点と密度



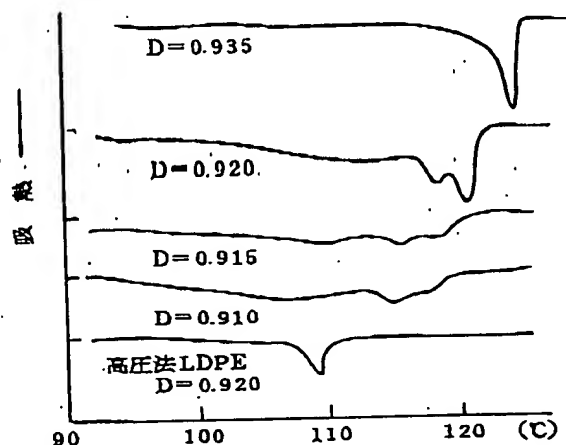
性の根源は、図3<sup>7)</sup>に示すDSCチャートで説明できる。

LLDPEは、DSCで複数のピークを示す。主ピークは密度が下がるに従い低温側へ移り、同時に高温側のピークが小さくなり、低温側に広い融解部が現れる。これら低温側の融解部が、VLDPEの低温シールを可能にしている。

しかし、この密度と融点の関係は、触媒を含む重合技術や $\alpha$ -オレフィンの影響を大きく受けるため、同じ密度のVLDPEであればどれも同じ性能（低温シール性）が得られる訳ではないことを注意しておく必要がある。

融点と相関するピカット軟化点と密度の関係を図4<sup>7)</sup>に示す。LLDPEやVLDPEは、高圧法LDPEやEVAよりも軟化温度が高い分、高温にさらされる用途に用いられる。

図3 ウルトゼックスの融点（DSCチャート）



Table

表1 ポリエチレンの製造法

製造方法		条件	件
		温度(℃)	圧力(気圧)
高	圧 法	120~300	1,500~3,000
中 低 圧 法	(a)溶液重合	125~250	30~100
	(b)スラリー重合	30~90	~15
	(c)気相重合	80~110	7~20

Medium  
sure

表2 国内で製造中のLLDPE

製造プロセス			メーカー	商 品 名	生産量 (千トン/年)
液 相 法	溶液法	自社技術	三井石化	ウルトゼックス ネオゼックス	45
	同 上	D S M	出光石化	出光ポリエチレンL モアテック	38
	同 上	Dow, Du'Pont Canada	旭化成	ダウレックス スックレア	輸入販売
	スラリー法	中低圧法転用 (自社技術)	昭和電工	ショウレックスリニア	20
	同 上	同 上	日石化学	リニレックス	20
気 相 法		U C C	三菱油化 三菱化成	ユカロンL-L ノバテック-L	75
		同 上	日本ユニカー	NUCポリエチレンL-L (ナックフレックス)	75
高 圧 法		高压法転用 (CdF)	住友化学	スミカセナーL	25
		同 上	T O S O	ニボロンL	25
		同 上	宇部興産	ウベポリエチレン	—

量が小さいと発表されている。品質上はモノマーに、揮発しやすい単一成分を用いなければならないとされており、溶液法に比べ制約を受ける。最近では、モノマーの選択、分子量分布のコントロール幅も広くなりつつある模様である。<sup>5)</sup>

## 2) スラリー法

溶媒を用いる液相重合法は、スラリー法と溶液法に分けられる。スラリー法は、溶媒を用いるがスラリー(異相系)であるので、反応容器内の溶液は粘度が低いことから、比較的コンパクトな設備で生産することができ、溶媒の除去が容易であるなどの利点がある。

一方、低密度化については、低分子量低密度ポリマーが溶媒に溶け込み、溶液が高粘度になったり、ポリマーが膨潤して塊状化するため、0.930以下のLLDPE生産は制限を受ける。

## 3) 溶液法

溶液法の重合は溶液で行われる。溶液状態を維持するため高温で反応が行われる。品質面では、低密度化の許容範囲が広く、モノマーは溶媒に溶解させるため炭素数の大きいものまで選択の自由度が多く、品質が均一で、低密度化でき

Pressure  
1-8/10m

る範囲も広く、VLDPEの生産に適しているなど優れた点が多い。

## 4. LLDPEの特性

### 4-1 分子構造

LLDPEは、高压法ポリエチレンと同じ密度であっても、製造法の違いから分子構造が異なるため、特性上も異なった特徴を示す。

高压法ラジカル重合では、分子内連鎖移動(Intramolecular chain transfer)によるC<sub>2</sub>~C<sub>3</sub>の短鎖分岐が生成する他、生長中のポリマー末端ラジカルと生長したポリマー分子との間で、分子間連鎖移動(Intermolecular chain transfer)が起こって長鎖分岐を生成する。この長鎖分岐が高压法PEの特徴であり、イオン重合による中低圧法では得られない。高压法では、反応温度、反応圧力、連鎖移動剤などによって、平均分子量、分岐度を制御する。

中低圧法では、重合条件によって分子鎖内に分岐を生成させることが困難であるので、短鎖分岐を導入して密度を下げ

るため、 $\alpha$ -オレフィン(ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン、オクテン-1など)との共重合が行われる。したがって、中低圧法で重合された低密度ポリエチレンは、短鎖分岐を持つが、直鎖状の構造の分子構造になる。この構造から、中低圧法-低密度ポリエチレンはLLDPE(Linear Low Density Polyethylene)と呼ばれている。

図1に、各種ポリエチレンの構造を模式的に示す。LLDPEの $\alpha$ -オレフィン共重合比率を増すと、さらに密度の低いポリエチレン(密度=0.915以下)ができる。この超低密度ポリエチレンが、VLDPEと呼ばれている。

### 4-2 基本物性

LLDPEは、上述の分子構造に起因する特性を示す他、触媒技術やモノマー( $\alpha$ -オレフィン)の違いによって特徴が生じるが、一般的なLLDPEと他のポリエチレンとの基本物性の比較を表3<sup>6)</sup>に示す。分子構造から類推されるように、基本物性もHDPEとLDPEの中間に位置するものが多い。

その他、LLDPEの特徴的な物性を示すが、モノマー



## <レ>

冷却ロール	178,191,984
冷却凝縮法	1178
レイシール	105,117
レオロジー	11
レーザー穴あけ性能	1268
レーザー光	1265
レーザー光化学加工	1266
レーザースキヤニング	1082
レーザー彫刻セラミックロール	586
レーザー熱化学加工	1266
レーザー熱加工	1268
レーザー複合化学加工法	1266
レーザー用光学系	1269
レトルト殺菌	807
レトルト食品	151
レトルトタイプ接着剤	151
レトルト・パウチ	3
レトルト包材	130
レトルト包装	912
レトルト容器	151
レトルト用接着剤	152
レベリング	12,487
連続使用耐熱温度	847

## <ロ>

六員環構造	427
ロスファクター	981
ロータリー式コーター	496
ロータリースクリーン	18
ロック・コアー・ワインディング	1036
ロッドコータ	15
ローラプレス	567
ロール	173,1022
ロールコーター	106,116
ロールサポート式ドライヤー	956
ロールサポート方式	164
ロールスティック	191
ロールナイフコータ	15
ロールのたわみ補償	172
ロールブロッキング	178
ロール目	437,460
ロールラベル	939
ロールリリース性	306

## <ワ>

ワイピング加工	549
ワックス	108,597
ワックス・ラミネーション	2
ワックス・ホットメルトラミネート用接着剤	111
割れ強さ	665

## 最新ラミネート加工便覧

1989年6月15日 印刷

1989年6月30日 発行

定価 ¥25,000 (税・送料別)

発行人 荒木正義

発行所 加工技術研究会

東京都千代田区岩本町2-18-14藤井第一ビル

電話 03(861)3858代

印刷 ダイエープリントセンター

電話 03(463)9311代